Über den Einfluss der Sensibilisierung photographischer Schichten auf ihre spektrale Empfindlichkeit und Gradation

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Viktor R. Pfrunder
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Über den Einfluss der Sensibilisierung photographischer Schichten auf ihre spektrale Empfindlichkeit und Gradation

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Viktor R. Pfrunder
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Bernoulli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 29. April 1930.

Prof. Dr. H. Zörnig
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem hochverehrten Lehrer
Dr. FRIEDRICH BÜRKI
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* und von Herrn Privatdozent Dr. *F. Bürki* ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen Lehrern an dieser Stelle für die vielen Anregungen und ihr stets förderndes Interesse, herzlich zu danken.

Basel, Phys.-chem. Anstalt der Universität.

Über den Einfluss der Sensibilisierung photographischer Schichten auf ihre spektrale Empfindlichkeit und Gradation.

Es ist bekannt, dass Schwärzungskurven ein und derselben Emulsion, die mit verschiedenen Lichtquellen[1]), von unter sich gleicher optischer Helligkeit, unter genau gleichen Umständen, aufgenommen worden sind, typische Abweichungen voneinander aufweisen. Die spektrale Zusammensetzung des Lichtes muss somit von Einfluss sein auf die Gradation, was bereits von *Hnatek* beobachtet wurde[2]).

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, wie sich die Schwärzungskurve, speziell ihre Neigung gegen die Abszissenachse, repräsentiert durch die trigonometrische Tangente γ ihres geradlinigen Teiles, in den verschiedenen Zonen des Spektrums verhält. Weiter sollte der Einfluss der Sensibilisation einer nicht farbempfindlichen Platte durch Baden in Farbstofflösungen auf die Gradation untersucht werden.

Interessant erschien es, eventuelle Zusammenhänge zwischen der Gradationskonstanten γ und dem *Schwarzschild*'schen Exponenten zu finden.

Endlich sollte studiert werden, wie eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Hypersensibilisation[3]) auf die Schwärzungskurve einwirkt.

Methodik und experimentelle Durchführung unserer Arbeit.

Wir geben, der Einfachheit der Darstellung wegen, zunächst eine Übersicht über die von uns verwendeten Apparate.

1. Lichtquellen.

Zu unseren Versuchen verwendeten wir zwei Arten von Lichtquellen, nämlich:

A. Standard-Lichtquellen

von genau bekannter, konstanter Intensität. Als solche dienten:

a) Die *Hefner*-Kerze.
b) Die *Scheiner*'sche Benzinkerze.
c) Magnesiumstreifen nach *J. M. Eder*[4]), hergestellt von der Firma *Herlango*, Wien.

[1]) Etwa *Hefner*-Kerze und elektrisches Glühlicht, oder Magnesiumlicht.
[2]) *Hnatek*, Z. wiss. Photogr. **1916**, 271.
[3]) *Jacobsohn*, Phot. Industrie, **1928**, 59.
[4]) Vgl. *Eder*, „Ein neues Graukeil-Photometer", Knapp, Halle 1920.

Das Arbeiten mit der *Hefner*-Kerze, einer offen brennenden Lichtquelle, bietet für länger dauernde Untersuchungen eine Menge von Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten, wie etwa die durch das fast unvermeidliche Flackern bedingte Inkonstanz, die langwierige Einregulierung und die Notwendigkeit dauernder Kontrolle und Überwachung während der ganzen Versuchsdauer.

Beim Arbeiten mit der *Scheiner*-Kerze fällt zwar die Gefahr des Flackerns weg, aber bei längerem Brennen können auch bei ihr Intensitätsschwankungen auftreten. Hier ist auch die Schwierigkeit der Beschaffung des richtigen Brennstoffes (Benzin vom spez. Gew. 0,7 und vom Sdp. 60—100°) zu erwähnen.

Eine weitere Schwierigkeit, besonders beim Arbeiten mit der *Hefner*-Kerze, lag darin, das von den Zimmerwänden reflektierte Licht auszuschalten.

Da ferner die Intensität der *Hefner*- wie der *Scheiner*-Kerze im Vergleich zu derjenigen des Tageslichtes recht gering ist, so entschlossen wir uns, eine andere Lichtquelle zu benützen, die nach genauer Eichung mit der oben erwähnten als Sekundär-Standard dienen konnte.

B. Sekundäre Lichtquellen

Wir wählten dazu eine elektrische Glühbirne von 3,5 Volt, wie sie für Taschenlampen gebräuchlich ist. Die Birne war mattiert und wurde von einem zweizelligen Akkumulator gespiesen.

Zur Vermeidung von Fehlern infolge reflektierter Strahlung liessen wir die Lampe im Innern eines etwa 10 cm langen Rohres brennen, dessen offenes Ende zwecks Gewinnung eines gleichmässigen Lichtstromes mit einer Mattscheibe verschlossen war. Das Licht wurde dem Tageslicht ähnlich gemacht, indem wir es eine Kupfer(II)tetramminsulfatlösung passieren liessen, die mittelst eines Lichtfarbenprüfers[1]) abgestimmt war.

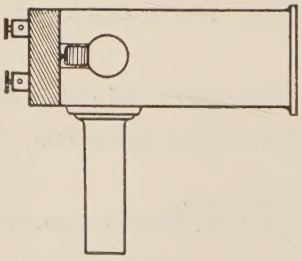

Fig. 1.

[1]) *L. David*, Photogr. Praktikum, 6. Aufl., S. 332, Knapp, Halle.

Das Rohr kam in horizontaler Lage in einen Stativaufsatz einer optischen Bank von 4 m Länge. Die Lampe brannte mit 4,00 Volt und 0,245 Amp. Vor und nach jedem Versuch wurden Spannung und Stromstärke kontrolliert.

Infolge der kleinen Überspannung, mit der das Lämpchen brannte, erfolgte im Laufe der Zeit eine Abnahme der durchgehenden Watts und damit auch eine Abnahme der Helligkeit. Um auch diesen Fehler beheben zu können, legten wir uns ein Diagramm an, aus dem die durch die Zerstäubung des Glühfadens bedingte Abnahme der Wattzahl und die Verkleinerung der Intensität sofort korrigiert werden konnte (Fig. 2).

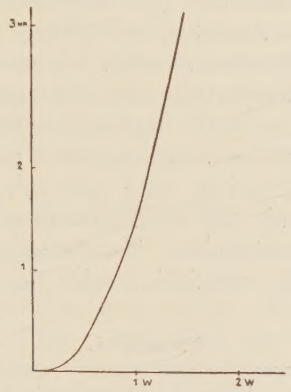

Fig. 2.

Bei 4 Volt und 0,25 Amp. wurde die optische Helligkeit mit Hilfe des *Lummer-Brodhun*'schen Photometers zu 2,6 *HK* ermittelt. Die photochemische Helligkeit erwies sich jedoch als bedeutend grösser, und wir waren gezwungen, für unsere Zwecke diese „aktinische" Helligkeit zu ermitteln.

Zur Lösung dieser Aufgabe suchten wir eine Silberbromidemulsion, die gleiche Schwellenwertempfindlichkeit gegenüber der *Hefner*-Kerze und dem von *Eder* angegebenen Magnesium-Standard zeigte. Die Ermittlung des Schwellenwertes erfolgte mit dem *Eder-Hecht*-Graukeil-Sensitometer.

Unter einem Graukeil mit verschiebbarer Blende wurden nun auf eine solche Platte im Format 9 × 12 cm sechs Aufnahmen gemacht, und zwar vier mit Magnesium-Licht, eine fünfte mit der *Hefner*-Kerze und endlich eine sechste mit der zu eichenden Lampe. Das Mittel aus den Schwellenwerten der ersten fünf Aufnahmen ergab den Absolutwert der Empfindlichkeit unserer Platte. Die sechste Schwellenwertablesung erlaubte, auf Grund der Empfindlichkeitszahlen der einzelnen Grade des Sensitometers eine annähernde Bestimmung der gesuchten Intensität unserer Lampe.

Durch weitere Probeaufnahmen mit wechselnder Entfernung der Lampe liess sich der genaue Wert der photochemischen Helligkeit ermitteln. Eine solche Lampe ergab zum Beispiel bei 4,0 Volt und 0,245 Amp. im Abstand von 181 cm die photochemische Helligkeit 1 Phot, während ihre optische Helligkeit zu 2,6 *HK* ermittelt worden war. Die elektrische Lampe würde demnach im Abstande von 161 cm dieselbe optische Helligkeit besitzen wie die *Hefner*-Kerze in 100 cm Abstand. Die photochemisch wirksame Intensität ist demnach noch grösser, denn hier ist im Abstande von 181 cm dieselbe Wirkung auf der photographischen Platte zu erzielen, die die *Hefner*-Amylacetat-Lampe in 100 cm Abstand erzeugt. Mit andern Worten heisst dies, dass die elektrische Glühlampe photochemisch wirksamer ist, als die *Hefner*-Kerze mit ihrem Reichtum an gelben Strahlen.

Mit dieser Lichtquelle bestimmten wir zunächst die Empfindlichkeit einer Anzahl Handelsplatten von bekanntem Schwellenwert. Da wir gut übereinstimmende Werte fanden, machten wir alle Empfindlichkeitsbestimmungen ausschliesslich mit dieser Lampe. Die in der Arbeit aufgeführten Empfindlichkeiten sind alle mit dieser Lichtquelle und einem *Eder-Hecht*-Keil mit der Keilkonstanten 0,40 bestimmt worden. Sie zeigen also *Eder-Hecht*-Grade. Tabelle 1 zeigt einige von uns gemessene Schwellenwerte, verglichen mit den von der Fabrik angegebenen Werten.

Tabelle 1.

Plattensorte	Gefundene Empfindlichkeit		Fabrikangabe
	Eder-Hecht	*Scheiner*	*Scheiner*
Satrap Moment . .	78	15	16
Hauff extra	86	17	17
Hauff ultra	90	20	20
Lomberg ortho Elur	90	20	23
Perutz Ag-Eosin .	72	12	12—13

C. Starke konstante Lichtquellen.

a) Eine Wolfram-Punktlichtlampe für Wechselstrom von 220 Volt und 2,5 Amp. System Osram, Type C. Diese Lampe benützten wir für unsere Spektral-Aufnahmen.

b) Eine mattierte Nitralampe von 75 Watt. Diese wurde in einen Blechkasten eingebaut, der vorn eine ca. 2 cm weite, runde Öffnung besass, die durch eine Opalglasscheibe abgeschlossen war. Vor dieser Öffnung befand sich eine Vorrichtung zur Befestigung von Filtern, da wir für unsere Untersuchungen oft farbiges Licht brauchten.

c) Eine Quecksilberdampflampe, System *Heraeus*. Diese erwies sich nach einstündigem Einbrennen als eine recht konstante Lichtquelle. Wir benützten sie einerseits zum Eichen der Spektralaufnahmen, indem wir über das Spektrum der Punktlichtlampe ein Quecksilberdampf-Spektrum photographierten, das uns bekannte, feste Linien gab, die mit der zum Spektrographen gehörenden Wellenlängenskala in Koinzidenz gebracht wurden.

Andererseits benützten wir die Quecksilberlampe auch, um, unter Verwendung von geeigneten Wrattenfiltern, spektralreines blaues, grünes und gelbes Licht zu erzeugen, wie wir es benötigten zur Herstellung von Gradationskurven mittelst Graukeil und Densograph. Dazu war die Lampe vollständig lichtdicht in einen Holzkasten eingeschlossen und brannte mit 60 Volt und 3,5 Amp. Auf der Höhe des Bogens war die Wandung von einem runden Loch durchbrochen, das auf der innern Seite des Holzes mit einer Mattscheibe verschlossen war und durch welches das Licht austreten konnte. Um monochromatisches Licht zu erhalten, konnte diese Öffnung mit Farbfiltern versehen werden.

2. Der Spektralapparat.

Zu unseren Spektralaufnahmen verwendeten wir einen Prismenspektrographen von *Fuess*, Berlin, Nr. 88. Die Kassette desselben fasste eine Platte im Format 5 × 15 cm, die wir durch Halbieren einer 10 × 15-Platte erhielten. Das Bild der leuchtenden Wolframkugel unserer Lampe wurde durch eine Linse aus ca. 170 cm Entfernung auf den Spalt des Kollimatorrohres geworfen.

3. Sensitometer.

Die Empfindlichkeitsbestimmungen wurden anfangs mit dem Universal-Sensitometer nach *Scheiner-Töpfer*[1]), hergestellt von den *Askania-Werken A. G.*, Berlin-Friedenau, ausgeführt, aber die Genauigkeit der Bestimmungen, wie sie dieses Instrument erlaubt, erwies sich als ungenügend, und wir verwendeten für die späteren Versuche ausschliesslich Graukeil-Sensitometer. Wir benützten Keile von den Konstanten 0,10, 0,30, 0,40 und 0,50. Diese Keilkonstanten wurden von uns genau nachgemessen, und zwar auf optischem und photographischem Wege[2]). Wir prüften die Keile ferner auf den gleichmässigen Verlauf der Dichtezunahme[3]), wie auch auf das eventuelle Auftreten selektiver Absorption im sichtbaren Gebiet.

Um die Wirkung störenden Nebenlichtes auszuschalten, brachten wir den Keil in eine mit schwarzem Papier ausgekleidete Holzkiste von 15 × 20 × 150 cm, die auf der der Lichtquelle zugewandten Seite eine Öffnung von 15 × 20 cm aufwies.

---

[1]) *J. Scheiner*, Z. Instrumentenkunde (1894).

[2]) Nach *Weigert*, Optische Methoden, § 61.

[3]) *Hnatek*, Z. wiss. Phot. **24**, 310; Phot. Ind. **1929**, 104.

4. Zeitmessapparate.

Als Zeitmessinstrument diente eine elektrische Sekundenuhr, die von einer Normal-Pendeluhr im Präzisionsraum der Physikalisch-chemischen Anstalt aus gesteuert wurde. Diese Uhr hat den Vorteil, dass sie auch bei völliger Dunkelheit ein sehr genaues Arbeiten gestattet, indem jede Sekunde durch ein kurzes Ticken angezeigt wird, so dass es leicht ist, die Sekunden abzuzählen. Ein Vergleich mit einer Stoppuhr ergab, dass sich die Zeit auf diese Weise bis auf eine Fünftelsekunde genau messen lässt.

Zur genauen Bestimmung von Zeiten von einer Sekunde abwärts benützten wir einen genau kontrollierten Kompurverschluss.

5. Schwärzungsmesser.

Zur Schwärzungsmessung verwendeten wir:

a) Einen Densographen nach *Goldberg*[1]), der zuerst von uns geeicht worden war.

b) Ein Polarisations-Photometer nach *Martens*[2]) (*Schmidt & Haensch*).

Arbeitsmethoden.

A. *Bestimmung der Empfindlichkeit.*

Zur Erlangung der grösstmöglichen Genauigkeit unserer sensitometrischen Untersuchungen bestimmten wir zunächst die Empfindlichkeit einer grösseren Anzahl im Handel befindlicher Platten, einerseits mit dem *Scheiner*-Sensitometer, andererseits nach dem Keilverfahren. Da wir uns für unsere weiteren Arbeiten für eines dieser Instrumente entscheiden mussten, konnten wir durch Vergleich der Resultate das geeignetere Instrument herausfinden. Der Graukeil erwies sich für unsere Zwecke als günstiger. Er lieferte besser unter sich übereinstimmende Werte, war einfacher in der Handhabung und endlich auch ökonomischer. Als Intensitätsskala entsprach er auch besser den Verhältnissen der praktischen Photographie als das *Scheiner*-Instrument mit seiner Zeitskala und dem schwer fassbaren Effekt der intermittierenden Belichtung.

Für die Vergleichsaufnahmen mit der *Scheiner*-Kerze und der Amylacetatlampe spielte die geringe spektrale Verschiedenheit dieser Lichtquellen keine Rolle. Beide Aufnahmen wurden gleichzeitig entwickelt und nachher der Schwellenwert ermittelt, indem man die Streifen auf eine Opalglasscheibe legte und diese gegen eine weisse Wand hielt[3]). Bei den Keilaufnahmen legten wir noch einen Millimetermaßstab auf die photographierte Skala, zur genaueren Ablesung. Die erhaltenen Resultate verglichen wir unter Zuhilfenahme der Tabellen von *Eder*[4]). Es zeigten sich zuerst Differenzen, welche die möglichen

[1]) *Goldberg*, Der Aufbau des photographischen Bildes, 2. Aufl., Halle 1925.

[2]) *Martens*, Physikal. Z. **1**, 299 (1899); Phot. Korr. **1901**, 228.

[3]) *Neugebauer*, Photofreund, **1927**, Heft 3—6.

[4]) *Eder*, Ein neues Graukeil-Sensitometer, Halle 1920.

Versuchsfehler bei weitem überstiegen. Beispielsweise fanden wir für eine Silbereosinplatte der Firma Perutz 86° *EH.*, was 18° *Scheiner* entsprechen würde, während nach Angabe der Fabrik die Empfindlichkeit 12—13° *Sch.* beträgt.

Wenn uns also die Keilmethode vorerst zu hohe Werte lieferte, so erhielten wir mit dem *Scheiner*-Instrument zu niedrige Zahlen. Eine Änderung der Drehung der *Scheiner*-Scheibe, deren Tourenzahl zwischen 300—1200 Umdrehungen pro Minute variierte, änderte nichts an den unrichtigen Resultaten. Diese mussten also von Fehlern der Lichtquelle herrühren, was uns durch einen weitern Versuch bestätigt wurde, bei dem wir an Stelle der *Scheiner*-Kerze in 1 m Abstand die *Hefner*-Kerze in 3,637 m Abstand verwendeten, wie *Eder* es vorschreibt, und der ein recht befriedigendes Resultat zeitigte. Damit war bewiesen, dass der stets auftretende Fehler von der *Scheiner*-Benzinlampe herrühren musste. Da diese jedoch genau die vorgeschriebenen Masse besass, so musste das Benzin nicht geeignet sein, obwohl es, wie vorgeschrieben, ein spez. Gew. von 0,70 besass. Die Destillation ergab, dass unser Benzin ein Gemisch von Leicht- und Schwerbenzin war, das sich trotz des richtigen spez. Gew. nicht für die *Scheiner*-Lampe eignete. Durch wiederholte fraktionierte Destillation von gewöhnlichem Autobenzin zwischen 60° und 100° konnten wir eine Fraktion vom spez. Gew. 0,70 isolieren, die für uns brauchbar war. Es genügt somit beim Arbeiten mit der *Scheiner*-Benzinlampe nicht, das spez. Gew. des Benzins allein zu kontrollieren. Es wird stets zweckmässig sein, den Brennstoff selbst zu destillieren.

Die für die Keil-Sensitometrie benützten Graukeile untersuchten wir auf ihre gleichmässige Dichtezunahme. Da ferner trotz der meist bis auf drei Dezimalen aufgedruckten Keilkonstanten oft erhebliche Abweichungen von dem gegebenen Werte vorkommen, schritten wir auch zu einer eigenen Bestimmung dieser Konstanten.

Die gleichmässige Dichtezunahme wurde geprüft, indem wir am rechten Rande die Dichte von 10 zu 10 mm mittelst des *Martens*'schen Polarisationsphotometers bestimmten. Nach jeder Messung verschob man den Keil parallel zu seiner Scheitelkante von rechts nach links, wobei darauf geachtet wurde, ob die gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfelder des Photometers bestehen blieb oder irgendwo gestört wurde. Ebenso musste bei einer Keilkopie die Gradeinteilung gleichmässig über das ganze Feld verlaufen. Veränderte sich die Helligkeit im Photometer, oder war die Gradeinteilung der Kopie nur teilweise sichtbar, so war der Keil für uns unbrauchbar.

Bestimmung der Keilkonstanten.

Aus der Dichtezunahme von 10 zu 10 mm liess sich die Keilkonstante berechnen und mit der angegebenen vergleichen.

Wir bestimmten die Keilkonstante indessen auch noch auf photographischem Wege, indem wir hinter unserem Graukeil zwei Aufnahmen mit gleicher Exposition, aber verschiedener Entfernung von der Lichtquelle machten[1]). Es gilt dann die Beziehung:

$$K = \frac{1}{n_1 - n_2} \cdot \lg \frac{d_1^2}{d_2^2},$$

wo $n_1 - n_2$ den Abstand gleicher Schwärzungen, d_1 und d_2 die beiden Abstände der Lichtquelle bedeuten. Wir benützten die optische Bank zu diesen Versuchen und wählten Abstände von 1 m und 4 m. Zur einfachen Ermittlung der Stellen gleicher Schwärzungen nahmen wir mit dem Densographen die Gradationskurven beider Streifen auf und erhielten so in dem Abstand der beiden Kurven direkt den Abstand gleicher Schwärzungen $n_1 - n_2$ (Fig. 3).

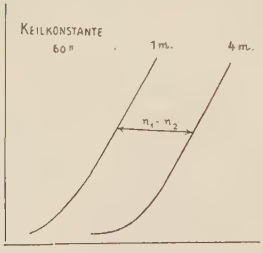

Fig. 3.

Es zeigte sich zu unserer Überraschung, dass die photographische Bestimmung andere Werte für die Keilkonstante ergab, als wir sie auf optischem Wege erhalten hatten. Die photographische Methode lieferte auch verschiedene Werte, je nachdem wir gewöhnliche, nichtsensibilisierte, orthochromatische oder panchromatische Platten verwendeten. Für jede der drei genannten Plattensorten fanden wir eine eigene Keilkonstante. Die für einen Graukeil von der Konstanten 0,40, auf photographischem Wege bestimmten Werte für blaues, grünes, gelbes und rotes Licht ergaben z. B.:

Tabelle 2.

Blau:	$n_1 - n_2$	2,474 cm	$K = 0{,}39$
Grün:	$n_1 - n_2$	2,633 cm	$K = 0{,}36$
Gelb:	$n_1 - n_2$	2,75 cm	$K = 0{,}35$
Rot:	$n_1 - n_2$	2,38 cm	$K = 0{,}42$

[1]) *Weigert*, Optische Methoden, § 61, Leipzig 1927.

Da auch verschiedene Lichtquellen zu verschiedenen Werten führten, war auf eine selektive Absorption zu schliessen, d. h. die Keile waren nicht neutral grau. Die Lichtstrahlen, die stärker absorbiert wurden, zeigten entsprechend höhere Keilkonstanten. Obwohl wir Graukeile von drei verschiedenen, guten Firmen zur Verfügung hatten, war es nicht möglich, einen Keil von einem absolut neutralen Grau zu finden. Beim Arbeiten mit farbigem Lichte mussten daher stets die entsprechenden Werte der Keilkonstanten berücksichtigt werden, um einwandfreie Resultate zu erhalten, wie dies auch *Lehmann* angibt[1]). Für die Empfindlichkeitsbestimmung der photographischen Praxis mit weissem Licht spielen allerdings diese Komplikationen keine Rolle.

B. *Bestimmung der Gradation.*

Die Gradations- oder Schwärzungskurve gibt den Zusammenhang an zwischen der auf eine Platte einwirkenden Lichtmenge und der von ihr nach der Entwicklung erzeugten Schwärzung. Es handelt sich also darum, einer Platte eine Reihe von bekannten Lichtmengen zuzuführen, die entstandenen Schwärzungen auszumessen und graphisch aufzutragen.

Zu diesem Zwecke können wir das *Scheiner*-Sensitometer benützen, das 20 Felder mit einer nach geometrischer Progression zunehmenden Beleuchtungsintensität liefert. Wir können uns aber auch eines Keiles bedienen, falls wir weisses Licht verwenden. Wie bereits erwähnt, war der Keil dagegen für farbiges Licht nicht zu gebrauchen, indem jede Spektralfarbe wieder eine individuelle Keilkonstante besitzt.

Orientierungshalber machten wir indessen dennoch vor jeder Untersuchung einige Probeaufnahmen hinter einem Graukeil mit vorgeschalteten Farbfiltern. Als Lichtquelle verwendeten wir für gelb, grün und blau die Quecksilberdampf-Lampe mit geeigneten Wratten-Filtern. Für rot dagegen gebrauchten wir die früher erwähnte Halbwattlampe, der wir ein Filter vorsetzten, das nur Licht von der Wellenlänge 640 $\mu\mu$ und grösser durchliess.

Der Streifen wurde so belichtet, dass die maximale Schwärzung bei allen vier Aufnahmen ungefähr die gleiche war. Als Keil wurde der dem Densographen beigegebene Belichtungskeil benützt, da dieser die Bedingungen gleichmässiger Absorption am besten erfüllte. Seine Keilkonstante ergab sich bei der photographischen Bestimmung zu 0,50, dem Wert, der von der herstellenden Firma *(Zeiss-Ikon A. G.)* angegeben wird. Die vier Streifen wurden zusammen entwickelt und nachher im Densographen ausgemessen.

Diese Aufnahmen sollten, wie erwähnt, einer vorläufigen Orientierung dienen. Sie gaben uns jedoch Anhaltspunkte zur Ausarbeitung

[1]) *Lehmann*, Z. wiss. Photogr. **21**, 214 (1921).

einer neuen Methode, die uns eindeutige Werte lieferte und die die Schwärzungskurven für beliebige Spektrallinien des sichtbaren Gebiets zu verfolgen erlaubte.

Neue Methode der Gradationsbestimmung für beliebige Wellenlängen.

Unsere neue Methode beruht auf einer reinen Zeitskala, indem in einem Spektrographen bei konstanter Lichtquelle 10 Aufnahmen mit progressiv-steigender Belichtungszeit, beginnend etwa mit 1″, dann 2″, 4″, 8″ usw., bis 512 Sekunden gemacht werden. Das einzelne Spektrum war 8 mm hoch, so dass wir mit einer Platte von 10 × 15 cm, die in 2 Hälften von 5 × 15 cm zugeschnitten wurde, auskamen. Die Länge des Spektrums betrug ca. 13 cm und umfasste Wellenlängen von 380—700 $\mu\mu$. Zur Eichung der Aufnahme photographierten wir über diese 10 Einzel-Spektren noch das Quecksilberdampf-Spektrum einer *Heraeus*-Quarzglaslampe.

Nach dem Entwickeln und Trocknen der Platte zerlegten wir sie mit dem Diamanten in Einzelspektren, auf die mit Tinte die Belichtungszeiten angeschrieben wurden.

Mit Hilfe des *Goldberg*-Densographen liessen sich jetzt die spektralen Schwärzungskurven der einzelnen Aufnahmen ermitteln. Da der Apparat jedoch nur zur Aufnahme von 9 cm langen Streifen gebaut ist, so haben wir in die rechte obere Wand des Schlittens einen Schlitz angebracht, durch den die 15 cm langen Streifen hindurchgeschoben werden können. Die Messung erfolgte in zwei Abteilungen, indem zuerst ein Stück von etwa 7 cm ausgemessen wurde unter genauer Markierung der Quecksilberlinien; daraufhin verschoben wir den Streifen so, dass das Ende der ersten Abteilung genau mit dem Anfang des zweiten Teils übereinstimmte, worauf dieser letztere densographiert wurde.

Auf diese Weise entstand eine Schar übereinanderliegender Kurven, die als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die ihnen entsprechenden Schwärzungen angaben (Fig. 4).

In ein neues Koordinatensystem trugen wir nun als Abszissen die Logarithmen der von uns gewählten Belichtungszeiten, als Ordinaten aber die zu einer bestimmten Wellenlänge gehörenden Schwärzungen auf und erhielten so eine Reihe von Punkten, die die Gradationskurve für die betreffende Wellenlänge bestimmten (Fig. 5).

Unsere Methode hat den Vorteil, dass sie ohne Filter auskommt, dass also zwischen Lichtquelle und Aufnahmeplatte kein absorbierendes Medium eingeschaltet wird. Denn um monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge zu bekommen, ist die Filter-Methode nicht geeignet. Die Durchlässigkeit auch der besten Filter ist nie auf eine Wellenlänge oder doch auf einen kleinen Spektralbereich begrenzt. Beispielsweise ist es sehr schwer, ein Blaufilter oder auch ein Grünfilter zu finden, das nicht auch rote Strahlen durchgehen lässt.

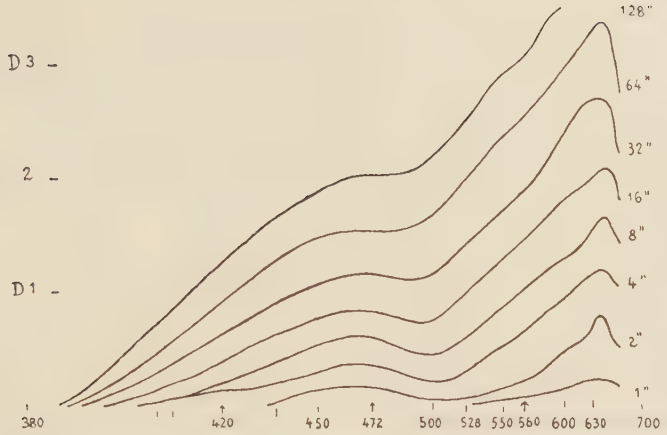

Fig. 4.

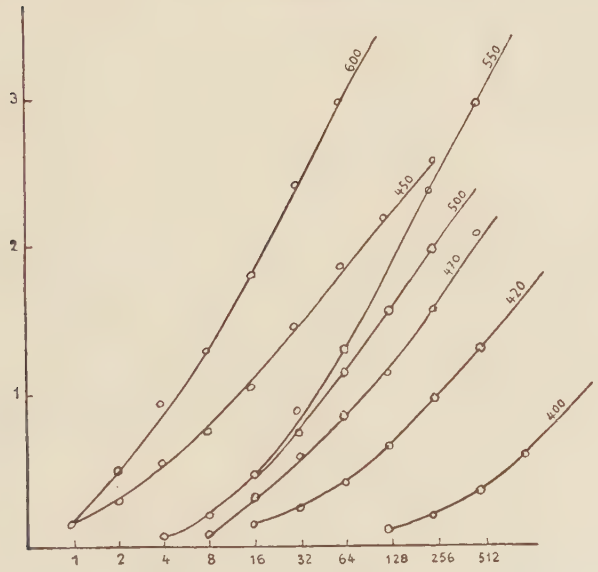

Fig. 5.

Zeichnen der Gradationskurven.

Beim Auftragen der Dichten als Ordinaten und der Logarithmen der Belichtungszeiten als Abszissen wurde der Masstab willkürlich gewählt. Das Verhältnis y zu x hat jedoch für sämtliche Aufnahmen denselben konstanten Wert.

Als Schwärzungskonstante wurde die trigonometrische Tangente des Winkels γ des geraden Teiles der Kurve mit der X-Achse genommen. Alle γ-Werte unserer Arbeit sind also untereinander vergleichbar; sie sind jedoch keine Absolut-Werte.

Die Sensibilisierung der Platten.

Zum Studium des Einflusses einer Farbstoff-Sensibilisation auf Empfindlichkeit und Gradation suchten wir zunächst nach einem Ausgangsmaterial, das möglichst nur für Blau empfindlich war. Es sollte also nur die Eigenempfindlichkeit des Silberbromids besitzen. Wir fanden ein solches in folgenden Plattensorten: Landschafts- und Reproduktionsplatte *(E. Lomberg)*, Satrap extrarap., Lomberg extrarap., Guilleminot Lactate black tone Diapos.-Platten.

Die Sensibilisierung erfolgte nach drei Methoden[1]):

a) Bei der ersten benützte man eine wässerige Farbstofflösung von folgender Zusammensetzung:

100 cm³ destilliertes Wasser
4 cm³ Farbstofflösung 1 : 1000

Die Platten wurden darin 3—4 Minuten gebadet, hierauf in fliessendem Wasser 5 Minuten lang gewaschen und zum Schluss in 15 Minuten getrocknet.

b) Als weitere Lösung wurde eine wässerig-alkoholische Farbstofflösung gebraucht:

25 cm³ Alkohol
50 cm³ Wasser
2 cm³ Farbstofflösung 1 : 1000

Darin badete man die Platten 4 Minuten, um sie dann zu trocknen. Es zeigte sich, dass die Zeit der Trocknung von grossem Einfluss auf die Empfindlichkeit war. Eine lange Trockenzeit setzt nämlich die Empfindlichkeit stark herab. Aus diesem Grunde machten wir nach dem Vorschlag von *König*[2]) Versuche, bei denen die Platten in absolut alkoholischer Lösung des Farbstoffs gebadet werden; dies kann bei rotem Lichte geschehen, indem die Platten in der alkoholischen Farbstofflösung noch keine Zusatzempfindlichkeit erlangen. Man lässt nun trocknen und kann sie dann aufbewahren.

Die Farbenempfindlichkeit erhalten so behandelte Platten erst, wenn sie während 5 Minuten in Wasser gelegt werden, was in völliger Dunkelheit zu geschehen hat, wenn die Sensibilisierung panchromatisch sein soll. Möglichst rasches Trocknen nach diesem Wasserbad ist auch hier von Vorteil.

Diese dritte Methode lieferte uns bessere Resultate als die erste, die oft zu Fleckenbildung führte, wohl infolge Zurückbleibens von überflüssigem Farbstoff, der dann auf der Schicht eintrocknete.

Bei den ersten Versuchen stellten wir die Platten nach der Sensibilisierung in der Dunkelkammer zum Trocknen auf, was sich jedoch nicht bewährte infolge der zu langen Trocknungszeit. Wir liessen uns

[1]) Pina-Handbuch, 10. Aufl. (Farbwerke Höchst).
[2]) Vgl. auch *König*, Farbenphotographie, S. 44, Berlin 1921.

deshalb einen besondern Trockenkasten bauen, in der Art eines länglichen Holzkastens von den Dimensionen 25 × 30 × 80 cm (Fig. 6).

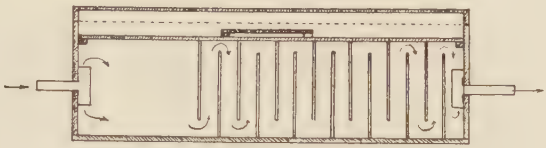

Fig. 6.

Sein Inneres war quer zu seiner Längsachse durch dichtschliessende, aber herausnehmbare, Holzwände in mehrere Kammern geteilt. Von den Holzwänden reichte eine von der Decke, an der sie dicht anlag, bis 5 cm über den Boden, die nächste vom Boden bis 5 cm unterhalb der Decke usw. Wir liessen Luft durch zwei an den Stirnwänden angebrachte Rohre durch die ganze Einrichtung streichen, und zwar hatte die angegebene Teilung in einzelne Kammern den Zweck, dem Luftstrom einen Zickzackweg vorzuschreiben. Wir entnahmen die Luft der Pressluftleitung unserer Anstalt, reinigten sie durch ein Filter aus Kupferspänen und erwärmten sie durch einen elektrischen Widerstand auf 25—30°.

Der Kasten wurde oben durch zwei Deckel verschlossen, von denen der eine hineingelegt werden konnte, während der zweite, aufklappbare, übergreifende Ränder besass. Mit dieser Apparatur konnten die Platten in 10—15 Minuten getrocknet werden.

Um uns mit den Sensibilisierungsmethoden vollständig vertraut zu machen, arbeiteten wir zunächst mit den bekannten Farbstoffen Pinachrom, Pinachromviolett und Erythrosin, sowie mit dem neuen Chlorochrom.

Die Hypersensibilisierung.

Die Hypersensibilisierung ist bekanntlich erst seit kurzer Zeit bekannt, dank den Arbeiten von *Ninck* und *Jacobsohn*[1]), und besteht darin, dass man die Platten in ammoniakalischen Silbersalzlösungen badet, wodurch eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit erzielt werden kann.

Für die Ausführung der Hypersensibilisierung gibt es zwei verschiedene Wege. Man kann ausgehen, entweder von panchromatischen Platten und Filmen des Handels und diese in einer Lösung von Ammoniak und Silberchlorid baden, oder aber von gewöhnlichen, nicht orthochromatischen Platten, deren Farbenempfindlichkeit erst bei der

[1]) Photogr. Industrie **1928**, Heft 3, S. 56.

Hypersensibilisation hervorgerufen wird, durch Zusatz der entsprechenden Farbstoffe zu der ammoniakalischen Silbersalzlösung. Der erste Weg ist im allgemeinen vorzuziehen.

Unter Umständen gelingt es, durch ein blosses Ammoniakbad ohne Silbersalz eine Erhöhung der Empfindlichkeit herbeizuführen[1]). Dasjenige Verfahren, bei dem nur Ammoniak zur Verwendung gelangt, nennen wir in Zukunft Hypersensibilisierung, das zweite aber, bei dem noch Silbersalze neben dem Ammoniak gebraucht werden, Ultrasensibilisierung.

Für beide Methoden sind nicht alle Platten des Handels geeignet. Nach neueren Untersuchungen von *Jacobsohn*[2]) sollen von den verschiedenen Emulsionsarten hauptsächlich Koch-Emulsionen und alle solchen, bei denen im Verlaufe des Reifungsprozesses Ammoniak gar nicht oder nur in geringen Mengen zur Anwendung gelangte, für diese Behandlung geeignet sein.

Hypersensibilisierung.

Unsere ersten Versuche machten wir mit dem Ammoniakbad ohne Silbersalzzusatz. Als geeignetes Negativmaterial hatten wir den panchromatischen Planfilm von *Kodak* und die *Perutz*-Perchromo-B-Platte gefunden. Wir badeten die Filme oder Platten bei 15° während zwei Minuten in einer 3-proz. Ammoniaklösung, natürlich in völliger Dunkelheit. Dieser Ammoniakgehalt ergab uns die besten Resultate. Höhere Konzentrationen hatten Schleierbildung zur Folge, niedrige ergaben geringere Empfindlichkeitserhöhungen. Nach diesem Ammoniakbad muss so rasch als möglich getrocknet werden, da sonst die Empfindlichkeit vermindert statt erhöht wird.

Die Möglichkeit, klare und gleichmässige Negative zu erhalten, wird bei diesem Verfahren mit verhältnismässig hoher Ammoniak-Konzentration sehr erschwert. Kleine Temperatur-Schwankungen des Bades erzeugen oft Schleier und Flecke, die die Negative für praktische Zwecke unbrauchbar machen.

Ultrasensibilisierung[3]).

Eine erheblich bedeutendere Steigerung der Empfindlichkeit lässt sich erzielen mit dem bereits erwähnten Silberbad. Man kann dazu entweder Silbernitrat verwenden *(Ninck)* oder Silberchlorid *(Jacobsohn)*. Wir haben beide Wege beschritten, der zweite erwies sich als der gangbarere. Wir gingen so vor:

---

[1]) *Kodak S. A.*, Der Berufsphotograph **1928**, Nr. 3, S. 12.

[2]) *Jacobsohn*, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten und Filmen, Berlin 1929, S. 57.

[3]) Während vorliegende Arbeit schon im Druck war, erschien eine weitere interessante Mitteilung über die Hypersensibilisierung von *U. Schmieschek* in Phot. Industrie **1930**, S. 157.

0,8 g Silbernitrat wurden in 50 cm³ dest. Wasser gelöst und mit reiner konzentrierter Salzsäure Silberchlorid ausgefällt. Ein Überschuss an Salzsäure wurde vermieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gut gewaschen, dann in 100 cm³ 20-proz. Ammoniak gelöst.

Zur Ultrasensibilisierung wurden 8 cm³ der obigen Lösung mit 200 cm³ destilliertem Wasser verdünnt. Die Platten oder Filme badeten wir in diesem Bade bei 17° 2 Minuten in völliger Dunkelheit. Dann trockneten wir sie so rasch als möglich. Wie gross der Einfluss der Trockenzeit ist, möchten wir durch ein Beispiel belegen. Ein panchromatischer *Eastman*-Film zeigte eine ursprüngliche Empfindlichkeit von 80 *EH*. Es wurden 3 Blatt gleich behandelt, bis zum Trocknen, das verschieden gehandhabt wurde. Es ergab sich:

bei 45 Min. Trockenzeit eine Empfindlichkeit von 57° *EH*
„ 20 „ „ „ „ „ 80° *EH*
„ 12 „ „ „ „ „ 100° *EH*

Aus diesem Beispiel geht sehr deutlich hervor, wie gross die Bedeutung raschen Trocknens für die Erzielung guter Resultate ist. Es gelang uns, mit Hilfe der früher beschriebenen Trockenvorrichtung die Trockenzeit bis auf 10 Minuten herabzusetzen.

Bei unseren ersten Versuchen gingen wir von einem nur für Blau empfindlichen Material des Handels aus, das wir zunächst nach den früher beschriebenen Verfahren sensibilisierten, bevor wir es der Ultrasensibilisierung unterzogen.

Unsere sämtlichen in dieser Weise durchgeführten Versuche ergaben folgendes: Durch die Farbstoffsensibilisierung wird die Gesamtempfindlichkeit gegen weisses Licht oft erhöht, durch die darauffolgende Ultrasensibilisierung noch mehr gesteigert. Die Ergebnisse hängen indessen sehr stark von dem verwendeten Material ab. In einigen Fällen blieb die am Ende erreichte Empfindlichkeit gegen weisses Licht etwas hinter der ursprünglichen zurück, gewöhnlich wurde aber eine Steigerung beobachtet.

Wohl lieferten diese Versuche ein sauberes und schleierfrei arbeitendes Material, aber die Steigerung der Empfindlichkeit schien uns zu klein, und wir gingen darum über zu der Ultrasensibilisierung von fabrikmässig hergestellten, orthochromatischen und panchromatischen Platten bzw. Filmen. Wir badeten diese in der oben angegebenen Silberchlorid-Ammoniak-Lösung bei 17° während 2 Minuten und trockneten sie bei 25—30° im Laufe von 12 Minuten.

Vorbelichtung.

Es ist bekannt, dass durch eine richtig dosierte Vorbelichtung der Schwellenwert photographischer Schichten erniedrigt wird. Wir haben auch in dieser Richtung Versuche angestellt. Dazu verwendeten wir eine gewöhnliche elektrische Glühlampe, die in einem Blechkasten

brannte, dessen vordere Wandung eine Öffnung trug, vor die eine Gelbscheibe und ein Grünfilter geschaltet wurden. Durch diese beiden Filter passierte nur ein sehr schwaches grünes Licht.

Zur Ermittlung der richtigen Vorbelichtungszeit wurde eine hypersensibilisierte Platte hinter einem Graukeil solange belichtet, dass sie nach der Entwicklung einen wohlablesbaren Schwellenwert gezeigt hätte. Die Platte wurde hierauf mit einem schwarzen Karton bedeckt und 1,5 m vor der Vorbelichtungslampe aufgestellt. Im Abstande von 2 zu 2 Sekunden zog man dann den Karton um jeweils 9 mm von der Platte weg, die dadurch eine Reihe verschiedener Vorbelichtungen erhalten hatte. Bei einer Gesamtbelichtungszeit von 20 Sekunden war so der erste Streifen 20 Sekunden lang dem grünen Lichte ausgesetzt, der zweite 18 Sekunden usw. Darauf entwickelten und fixierten wir die Platte. Derjenige Streifen, der bei geringster Schleierbildung den niedrigsten Schwellenwert aufwies, zeigte die richtige Vorbelichtungszeit an. Für den panchromatischen *Eastman*-Film ergab sich als beste Vorbelichtungszeit 22 Sekunden, für die panchromatische Imperial-B-Platte 15 Sekunden.

Die Haltbarkeit einer hypersensibilisierten und vorbelichteten Platte erwies sich als sehr gering; z. B. zeigte eine ultrasensibilisierte Imperial-Platte sofort nach der Behandlung 104° *EH*, nach 24 Stunden jedoch nur noch 90° *EH*. Nach 48 Stunden endlich war der Schleier so stark, dass eine Ablesung des Schwellenwertes unmöglich war. Aus diesem Grunde wurden die ultrasensibilisierten Platten und Filme sofort nach der Vorbehandlung weiter verarbeitet.

Die Entwicklung.

Für die Wahl des Entwicklers war massgebend, dass wir auch bei längerer Entwicklungsdauer ohne Zusatz von Kaliumbromid schleierfreie Negative erhalten konnten. Er sollte ferner möglichst wenig von der Temperatur beeinflusst werden und sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren lassen. Wir arbeiteten zuerst mit einem p-Aminophenol-Entwickler folgender Zusammensetzung[1]):

p-Aminophenol-Chlorhydrat	7,25 g
Na_2SO_3 wasserfrei	50,00 g
Na_2CO_3 wasserfrei	50,00 g
H_2O destilliert bis	1000 cm^3

Dieser Entwickler bräunte sich beim Aufbewahren verhältnismässig schnell, so dass wir es für angebracht hielten, nach einem andern Ausschau zu halten. Wir fanden einen solchen in dem Pottasche-Brenzkatechin-Entwickler[2]). Dieser besass eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit und konnte, da er in zwei Lösungen angesetzt wurde, beliebig lang aufbewahrt werden, ohne sich zu zersetzen.

[1]) Kinotechnik **1929**, 622.

[2]) Siehe *Eder*, Rezepte, S. 45, Halle 1927.

Beim Entwickeln unserer Aufnahmen arbeiteten wir bei 18°. Die zusammengehörenden Aufnahmen wurden zuerst 3 Minuten in destilliertem Wasser eingeweicht und kamen dann 11 Minuten in den Entwickler, der während der ganzen Zeit geschaukelt wurde. Die Entwicklung der panchromatischen Platten erfolgte in völliger Dunkelheit.

Vergleich von Zeit- und Intensitätsskala.

Zur Erlangung einer Gradationskurve stehen zwei Wege zur Verfügung[1]):

1. Wir erzielen die zur Gradationskurve nötigen verschiedenen Schwärzungen durch Variation der Lichtintensität und halten dabei die Belichtungszeit während des ganzen Versuches konstant. Es entsteht so eine Intensitätsskala.

2. Die Intensität der Lichtquelle bleibt während des ganzen Versuches konstant, dafür wird aber die Belichtungszeit verändert. Das Resultat ist eine Zeitkurve. Beim Vergleich von Zeit- und Intensitätskurven, die mit demselben Material, unter ein und denselben Versuchsbedingungen gemacht werden, zeigt sich ein typischer Unterschied. Der Neigungswinkel des geraden Teiles der Kurven mit der X-Achse der Intensitätskurven ist stets grösser als derjenige der Zeitkurven. Die Gradation ist also für dasselbe Material für Kurven der Art 1 steiler, für solche nach 2 flacher[2]).

Es war nun notwendig zu untersuchen, ob sich diese Differenz der γ-Werte regelmässig über das ganze sichtbare Spektrum hinzieht, d. h. ob für alle Wellenlängen des sichtbaren Lichtes die Intensitätskurve steiler verläuft als die Zeitkurve.

Zur Lösung dieser Frage wurde mit dem Spektrographen eine Zeit-Gradationsserie und eine Intensitäts-Gradationsserie aufgenommen, beide gleichzeitig entwickelt und im Densographen ausgemessen. Die Zeitserie nahmen wir, wie schon oben beschrieben, mit Belichtungszeiten 1, 2, 4 Sekunden usw. auf. Wurde dabei die Lichtintensität bei 60 Sekunden als 100 angenommen, so variierte diese innerhalb des Versuches zwischen 1,67 und 850,25.

Für die Intensitätsserie wählten wir die Belichtungsintensität so, dass sie bei der konstanten Belichtungszeit von 60 Sekunden den gleichen Wert hatte wie im ersten Versuche bei 60 Sekunden. Diese Intensität musste jetzt variiert werden. Zu ihrer Abschwächung hätte ein vor den Spalt des Spektrographen geschalteter Graukeil dienen können. Wir haben jedoch von vornherein auf diese Art der Abschwächung verzichtet, da für genaue spektrale Messungen ein wirklich neutraler Graukeil nötig gewesen wäre. Einen solchen besassen wir aber,

[1]) *Vogels* Handbuch der Photographie, Neubearbeitung, I. Band, 1. Teil S. 76; I. Band, 2. Teil S. 140.

[2]) *Hübl*, Phot. Korr. **1919**, 363.

wie unsere vorherigen Untersuchungen gezeigt hatten, nicht. Das einzige Mittel, das wirklich alle Wellenlängen des Lichtes gleichmässig absorbiert, ist eine dünne Schicht fein verteiltes Silber, also eine geschwärzte photographische Platte[1]).

Wir stellten uns solche neutral-graue Filter, von verschiedenen Dichten, durch progressives Belichten von Filmen her, die nachträglich in einem Feinkorn-Entwickler *(Perutz)* entwickelt wurden. Die Lichtdurchlässigkeit der Filter wurde nachträglich mit dem *Martens*-Polarisations-Photometer bestimmt. Wir prüften sie auch auf partielle Absorption im Sichtbaren. Die Filter schwächten, wie Fig. 7 zeigt, das Licht in befriedigend gleichmässiger Weise ab.

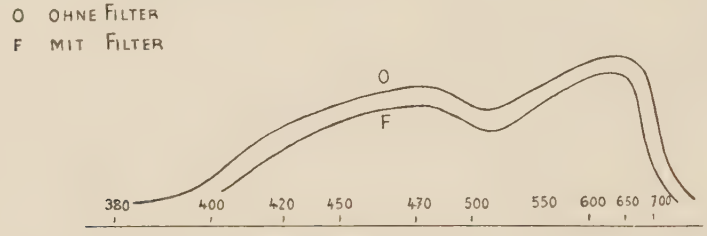

Fig. 7.

Für die Spektralaufnahmen durften die Filter, wie uns Versuche zeigten, nicht vor den Spalt in den Strahlengang geschaltet werden. Das auffallende Licht wurde durch die mehr oder minder dichten Silberfilter verschiedenartig abgeschwächt zerstreut. Auch der Abstand des Filters vom Spalt konnte die Intensität verändern. (*Callier*-Effekt.)

Aus diesem Grunde entschlossen wir uns, die Filter direkt Schicht an Schicht vor die photographische Platte zu bringen. Die Korrektheit dieser Anordnung prüften wir folgendermassen: Ein neutrales Filter liess 16,15% des auffallenden Lichtes durch. Mit dieser Folie bedeckten wir eine Hälfte eines graduierten *Eder-Hecht*-Keiles von 9×12 cm; dann gaben wir eine ebenso grosse Platte darauf und belichteten durch Keil und Filter. Der Teil der Platte, der nur vom Keil bedeckt war, zeigte nach der Entwicklung 75 *EH*, der dazu noch mit dem Filter bedeckte aber nur 55 *EH*. Diese Schwellenwerts-Differenz von 20 *EH* entspricht der Dichtezunahme des Keiles, die durch das Filter hervorgerufen wird. Die Dichte des Filters wird also durch diese Differenz gemessen. Sie entspricht einer Dichte von $20 \times 0{,}40$[2]) $= 0{,}80$. Die mit dem *Martens*-Photometer gemessene Dichte des Filters ist 0,793. Die Resultate stimmen recht gut überein. Die Lichtschwächung durch ein solches direkt vor die Schicht geschaltetes Filter ist also brauchbar.

[1]) *Goldberg*, Der Aufbau des Phot. Bildes, S. 96, Knapp, Halle; *Lehmann*, Z. wiss. Phot. **21**, S. 215.

[2]) 0,40 ist die Keilkonstante des verwendeten Keiles.

Die Filter wurden direkt vor die Platte in die Kassette des Spektrographen gespannt, und zwar so, dass immer das entsprechende Filter gerade auf der Stelle der Platte lag, wo die Aufnahme hinkommen sollte. Ein Filter besass genau die Grösse einer Spektralaufnahme. Beim jeweiligen Verschieben der Kassette vor einer Aufnahme wurde also automatisch auch immer ein neues Filter verwendet.

Zur Herstellung der Filter diente ein Film von der Grösse 5 × 15 cm. Auf diesen wurden mittelst einer Schlitzblende von 0,8 × 14 cm die Filter aufkopiert, und zwar durch verschieden langes Belichten in diffusem Lichte. Dann entwickelten und fixierten wir den Film. Zur Entfernung von etwaigen Farb- und Entwicklerrückständen brachten wir ihn dann noch in eine Bisulfitlösung. Hierauf wurden die Dichten mit dem *Martens*-Photometer bestimmt und die Prozente der Durchlässigkeit berechnet.

Die Belichtungszeit für alle Spektren dieser Serie betrug 60 Sekunden. Die Gradationen wurden auf die übliche Weise mittelst des Densographen aus den Spektralaufnahmen erhalten. Als Ordinaten wurden bei beiden Serien die Dichten aufgetragen. Als Abszissen kamen für die Zeitkurven die Logarithmen der Belichtungszeiten in Betracht, während für die Intensitätskurven die Logarithmen der entsprechenden Intensitäten aufgetragen wurden. Diese konnten aus der prozentualen Durchlässigkeit der Filter und aus der Annahme, dass bei 60 Sekunden Belichtungszeit die Intensität gleich 100 sei, berechnet werden. Für die Versuche wurde der panchromatische Kodakfilm gewählt.

Untersuchungen und Resultate.

1. Es wurde verschiedenes Negativmaterial sensibilisiert.

a) Mit Farbstoffen wie Erythrosin, Pinachrom, Pinachromviolett *(Höchst)* und Chlorochrom (*Manufacture de produits chimiques purs*, Paris). Dabei stellte sich heraus, dass die Gesamtempfindlichkeit in den meisten Fällen wuchs. Das Negativmaterial, das vorher fast nur blauempfindlich war, zeigte jetzt auch eine Empfindlichkeit für grün, gelb und rot. Diese Steigerung erfolgte auf Kosten der Blau-Empfindlichkeit. Die Grösse der Zunahme war jedoch sehr von dem Plattenmaterial abhängig. Farbstoff- und Negativmaterial mussten genau aufeinander passen. Wir fanden auch photographisches Material, das sich wohl in wässeriger Farbstofflösung sensibilisieren liess, während in alkoholischer Lösung keine Wirkung gefunden wurde. Die Wirkung einiger Farbstoffe zeigt Tabelle 3: x gibt die Empfindlichkeit der unsensibilisierten Platte, s die der sensibilisierten.

b) Weiter wurden Farbstoffe aus der Safranin- und Eosingruppe, die uns von Herrn Dr. *Collin* gütigst zur Verfügung gestellt wurden, als Sensibilisatoren geprüft. Dabei befanden sich drei blaue, ein violetter und ein roter Körper. Es konnten keine Sensibilisierungs-Eigenschaften der Stoffe festgestellt werden.

Tabelle 3.

Plattensorte	Gesamt-Empfindlichkeit in *EH*	blau	grün	gelb	rot	Farbstoff
Satrap Moment	78	*x* 56	22	34	—	Pinachrom
	90	*s* 52	48	74	56	wässrig
Lactate Diap.	64	*x* 48	—	—	—	Chlorochrom
Guilleminot	84	*s* 50	56	76	58	wässrig
Verax Diap.	46	*x* 35	—	—	—	Chlorochrom
	50	*x* 28	24	42	28	alkoh.
Verax Diap.	48	*x* 32	—	—	—	Pinachrom.
	48	*s* 20	18	44	30	alkoh.

c) Versuche von *Steigmann*[1]) veranlassten uns, Sensibilisierungen mit anorganischen Stoffen zu machen. Es kamen dafür Rongalit ($HO \cdot CH_2 \cdot SONa$) und Hydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) in Frage. Lösungen, die konzentrierter waren als $1\,‰$, gaben Schleierbildung. Rongalit wurde bald ausgeschlossen, da es in solchen Verdünnungen überhaupt keine Wirkung mehr zeigte. Eine Lösung dagegen von $0{,}05\,‰$ Hydrosulfit ergab eine Empfindlichkeitssteigerung und erzeugte zugleich ein Steilerwerden der Gradation (Fig. 8, Tabelle 4).

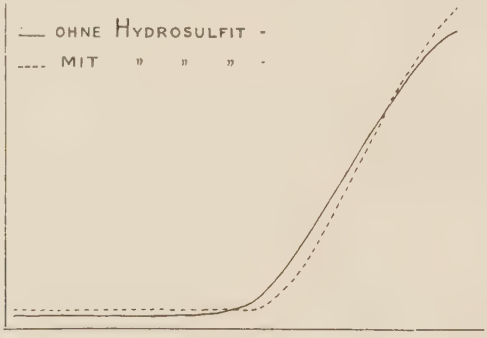

Fig. 8.

Tabelle 4.

	Gesamt-Empfindl.	blau	grün	gelb	rot
Kontrollplatte	72	46	44	64	—
Hydrosulfit	78	52	52	70	—

(Perutz Ag-Eosin Platte)

[1]) *Steigmann*, Phot. Korr. **1926**, 11; *S. E. Sheppard*, Phot. Korr. **64**, 128 (1918).

Zur Sensibilisierung badeten wir die Platten 5 Minuten in einer 0,05-prom. Hydrosulfitlösung, der 5 cm^3 2-n. NH_3 auf 200 cm^3 Lösung zugesetzt wurden. Die Kontrollplatte kam gleichzeitig und gleich lang in eine wässerige Ammoniaklösung (5 cm^3 2-n. NH_3 auf 200 cm^3). Hierauf wurden beide Platten 30 Minuten lang gründlich gewaschen und dann getrocknet.

d) Auch der Desensibilisator Pinacryptolgrün wurde auf seine sensibilisierende Wirkung untersucht. Die Platten kamen dazu in eine in obiger Verdünnung gehaltene Farbstofflösung. Hierauf wurden sie gewaschen und getrocknet, hinter einem Keil belichtet und entwickelt. Es zeigte sich, dass die Empfindlichkeit der Platten enorm heruntergesetzt wurde, so ergab

eine gewöhnliche Platte von 90 *EH* nach der Behandlung 34 *EH*
eine orthochrom. Platte von 84 *EH* nach der Behandlung 10 *EH*;

bei anderen Platten sank die Empfindlichkeit so stark, dass mit der Standard-Belichtungszeit keine Schwärzung mehr hervorgerufen werden konnte.

2. Hyper- und Ultrasensibilisierung.

Selbst sensibilisierte und fabrikfertige farbenempfindliche Platten wurden hyper- und ultrasensibilisiert. Ihre Empfindlichkeit konnte dadurch beträchtlich gehoben werden.

a) Die Hypersensibilisation mit Ammoniaklösungen steigert die Empfindlichkeit bis auf das 2,5-fache der ursprünglichen. Nicht nur die Eigenempfindlichkeit des Silberbromids, d. h. diejenige für blaues Licht, erhöhte sich, sondern auch die Empfindlichkeit für grün, gelb und rot. Für gelb erreichte die Steigerung bei allen Versuchen die höchsten Beträge, sie war oft das 4-fache der ursprünglichen Gelb-Empfindlichkeit. Tabelle 5 zeigt das Ergebnis für eine *Perutz*-Perchromo-B-Platte.

Tabelle 5.

	Gesamt-Empfindl.	blau	grün	gelb	rot
Kontrollplatte	68	50	24	52	46
Hypersensibilisat.	78	40	36	68	60

b) Die Ultrasensibilisation mit ammoniakalischer Silberchloridlösung hat befriedigendere Resultate ergeben, mit ihr konnte die Empfindlichkeit noch mehr gesteigert werden, ebenso war das sensibilisierte Material sauberer. Im übrigen trat die Steigerung auch für alle Wellenlängen ein, wie Tabelle 6 zeigt; *k* bedeutet die farbempfindliche Platte, *US* dieselbe Platte, aber ultrasensibilisiert.

Tabelle 6.

Plattensorte		Ges. E.	blau	grün	gelb	rot	Farbstoff
Lomberg spez. Platte	*k*	76	50	44	66	56	Pinachrom
	US	92	52	48	74	60	
Perutz Badeplatte	*k*	74	56	30	58	42	Pinachrom-violett
	US	74	44	38	60	50	
Verax Diap.	*k*	46	30	—	22	—	Pinachrom alkoh.
	US	48	20	—	36	24	
Verax Diap.	*k*	50	28	25	42	28	Chlorochrom alkoh.
	US	60	34	48	55	42	
Lactate Diap. Black tone	*k*	84	50	56	76	58	Chlorochrom alkoh.
	US	90	68	64	86	64	
Kodak Pan. Film	*k*	82	54	42	74	70	
	US	100	60	54	82	78	
Imperial Pan. B	*k*	80	52	34	76	66	
	US	104	68	62	94	90	

Die Dauer des Fixierens wurde durch die Ultrasensibilisation in keiner Weise verlängert, wie dies sonst bei hochempfindlichen Platten der Fall ist. Im Gegenteil, sie war oft sogar kürzer als die des unsensibilisierten Materials.

3. Vergleich der spektralen Empfindlichkeitskurven.

Es wurden Empfindlichkeitskurven aufgenommen, die ein klares Bild über die verschiedenen Sensibilisationsarten geben.

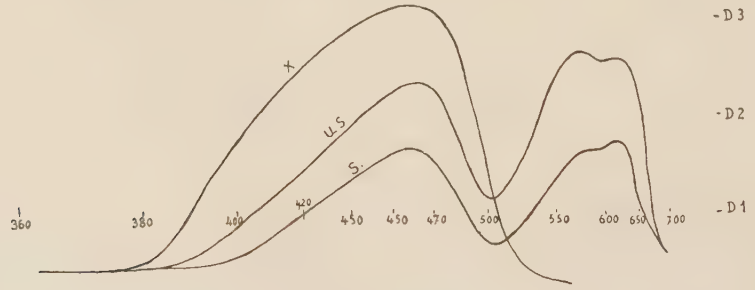

Fig. 9.

In Fig. 9 gibt die Kurve *X* die spektrale Empfindlichkeit für die unsensibilisierte Platte (*Lomberg* Extra-Emulsion). Sie ist sozusagen nur blauempfindlich. *S* ist die Empfindlichkeits-Kurve der mit Pinachrom-Pinachromviolett behandelten Platte. Die Blauempfindlichkeit

ist stark zurückgegangen, dafür wird aber die Schicht für grün, gelb und rot empfindlich. Mit der Ultrasensibilisation *US* steigt die Empfindlichkeit um ein Beträchtliches. Diejenige für rot und gelb übertrifft jetzt die blaue, während die beiden bei *S* noch gleichwertig waren. Die Belichtungszeit für alle drei Aufnahmen betrug 20″. Einen weiteren Vergleich von nicht-, farbstoff- und ultrasensibilisiertem Material bietet Tabelle 7.

Tabelle 7.

Plattensorte		Ges. E.	blau	grün	gelb	rot	Farbstoff	Relat. Empf. wenn $x = 1$
Satrap Momentpl.	*x*	78	56	22	34	—	Pinachr. wäss.	
	S	90	52	48	74	56		
	US	100	58	56	88	64		
Lactate Diap. *Guilleminot*	*x*	64	48	—	—	—	Chlorochr. alkoh.	1,0
	S	84	50	56	76	58		6,3
	US	90	48	64	86	64		11,0
Verax Diap.	*x*	46	35	—	—	—	Chlorochr. alkoh.	1,0
	S	50	28	24	42	28		1,5
	US	60	36	38	56	42		3,5
Lomberg spez. Emulsion	*x*	80	70	—	28	—	Pinachr.- Pinachrv.	1,0
	S	76	50	44	66	56		0,7
	US	92	52	48	74	60		3,0

4. Die Vorbelichtung.

Durch Vorbelichtung der ultrasensibilisierten Platten konnte die Empfindlichkeit noch mehr gesteigert werden, so dass sich zum Beispiel für eine Imperial-Pan-B-Platte folgende Sensibilisierungssprünge ergaben:

urspr. Emulsion	80° *EH*
ultras. Emulsion	105° *EH*
ultras. und vorbel.	120° *EH*

5. Methode zur Bestimmung der Gradation.

Zur Bestimmung der Gradationen wurde eine neue Methode ausgearbeitet, die uns erlaubte, diese ohne Filter für beliebige Wellenlängen aufzunehmen. Die auf diese Weise erhaltenen Gradationen wurden mit solchen, die mit der Keilmethode hergestellt worden waren, geprüft. Die Resultate stimmten gut überein.

6. Gradationen verschiedener Platten.

Für die verschieden sensibilisierten Platten bestimmten wir die Gradationen der Wellenlängen 400, 420, 450, 470, 500, 550 und 600 $\mu\mu$. Die entsprechenden Aufnahmen wurden immer gleichzeitig entwickelt.

Die Belichtungsintensität wurde durch eine veränderliche Blende, die in den Strahlengang eingeschaltet wurde, der jeweiligen Gesamtempfindlichkeit angepasst.

a) I. Lactate Diap.-Platte unsensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit 64° *EH*.

Fig. 10 zeigt die spektralen Empfindlichkeitskurven und Fig. 10a die daraus gewonnenen Gradationen

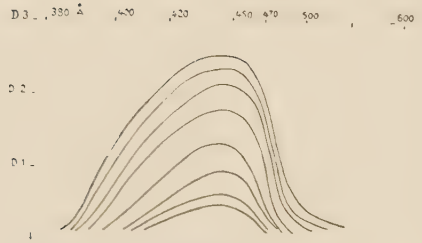

Fig. 10.

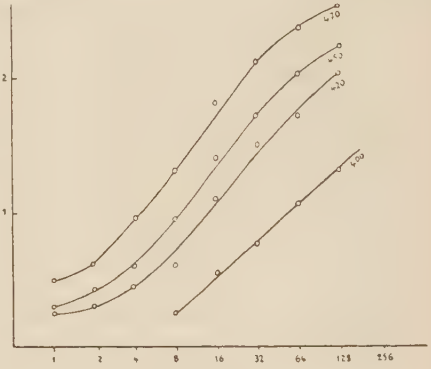

Fig. 10a.

Die dazu gehörenden γ-Werte und Empfindlichkeiten sind folgende:

Tabelle 8.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle \gamma$	41,5°	51°	52°	49,5°	—	—	—
tg γ	0,88	1,23	1,27	1,15	—	—	—
Farbempf.		48° EH			—	—	—

II. Lactate Diap. mit Chlorochrom alkoholisch sensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit 84° *EH*.

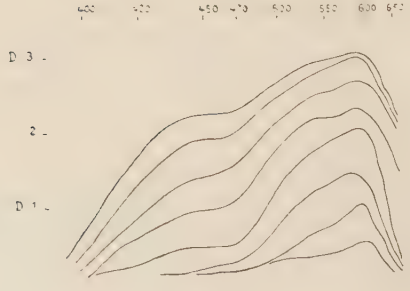

Fig. 11.

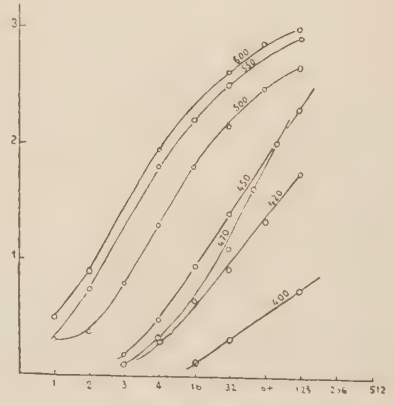

Fig. 11a.

Die dazugehörenden γ-Werte und Empfindlichkeiten sind in Tabelle 9 niedergelegt:

Tabelle 9.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle \gamma$	36°	51,5°	57°	62,5°	60°	59°	59,5°
tg γ	0,73	1,26	1,54	1,88	1,73	1,66	1,69
Farbempf.		50° EH			64° EH	76° EH	58° EH

III. Lactate Diap. mit Chlorochrom ultrasensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit 90° *EH*.

Fig. 12.

Fig. 12a.

Die dazugehörenden γ-Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 10.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle \gamma$	50°	66,5°	72°	68°	62°	57°	65°
tg γ	1,19	2,30	3,08	2,48	1,88	1,54	2,14
Farbempf.		54° EH			42° EH	74° EH	70° EH

b) I. Imperial-Pan-B-Platte. Gesamtempfindlichkeit 80° *EH*.

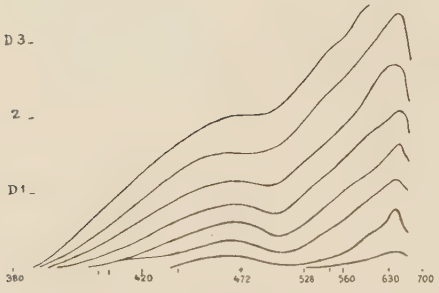

Fig. 13.

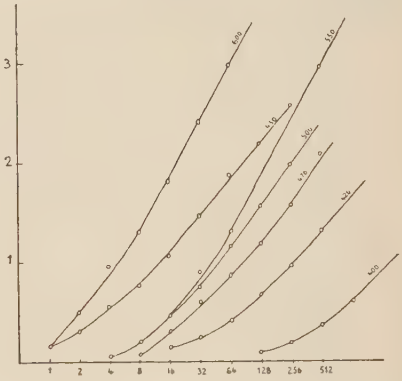

Fig. 13a.

Die dazugehörenden γ-Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 11.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle\ \gamma$	44°	48,5°	49°	51°	54°	61°	61°
tg γ	0,97	1,11	1,15	1,23	1,38	1,80	1,80
Farbempf.		52° EH			34° EH	76° EH	66° EH

II. Imp. Pan-B-Platte ultrasensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit 104° *EH*.

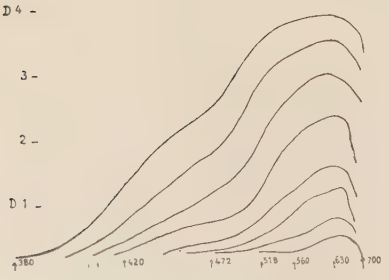

Fig. 14.

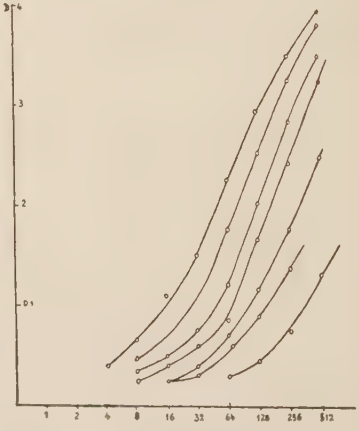

Fig. 14a.

Die dazugehörenden γ-Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 12.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle\ \gamma$	—	59,5°	60,5°	64,5°	68,5°	68,5°	67°
tg γ	—	1,70	1,77	2,10	2,45	2,45	2,36
Farbempf.		68° EH			62° EH	94° EH	90° EH

III. Imp. Pan-B-Platte ultrasensibilisiert und vorbelichtet. Gesamtempfindlichkeit 120° *EH*.

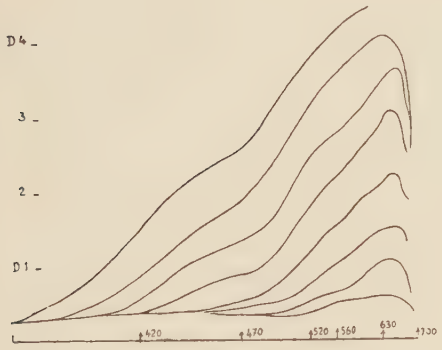

Fig. 15.

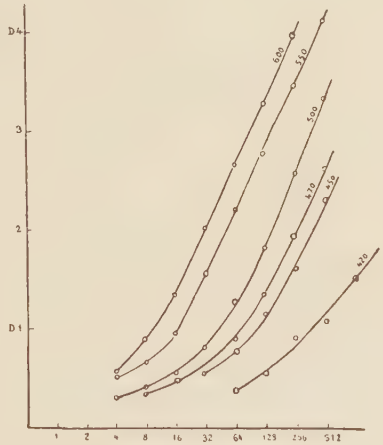

Fig. 15a.

Die dazugehörenden γ-Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 13.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle\ \gamma$	—	55,0°	63,5°	64°	68°	64,5°	65°
tg γ	—	1,21	2,01	2,05	2,48	2,10	2,14
Farbempf.		72° EH			70° EH	102° EH	106° EH

c) I. Eastman Pan-Planfilm. Gesamtempfindlichkeit 82° *EH*.

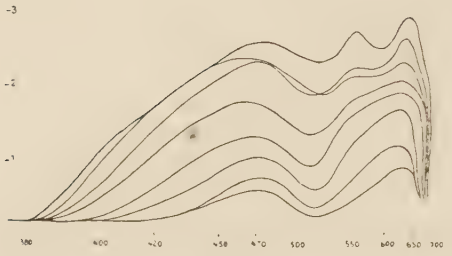

Fig. 16.

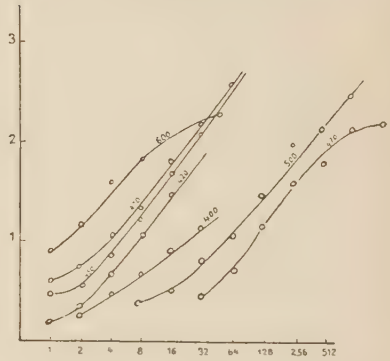

Fig. 16a.

Die dazugehörenden γ-Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 14.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle\ \gamma$	37°	52°	53°	52°	49°	52°	51°
tg γ	0,75	1,30	1,33	1,30	1,15	1,30	1,23
Farbempf.		54° EH			42° EH	74° EH	70° EH

II. Eastman Pan-Planfilm ultrasensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit 100° *EH*.

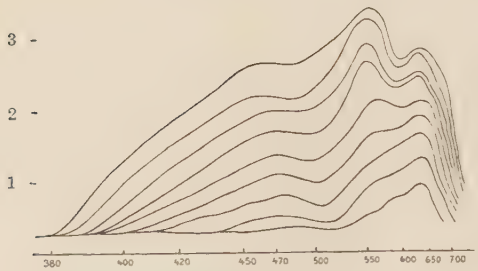

Fig. 17.

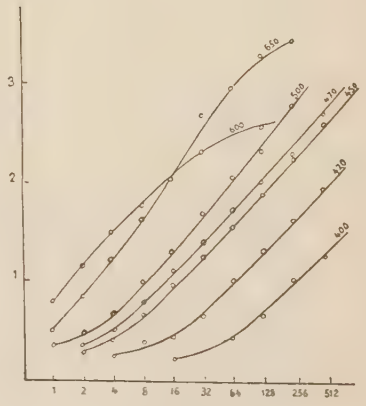

Fig. 17a.

Die dazugehörenden γ-Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 15.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle\ \gamma$	43°	46°	47,5°	47°	51°	55°	48°
tg γ	0,93	1,03	1,09	1,07	1,23	1,43	1,11
Farbempf.		100° EH			54° EH	82° EH	78° EH

7. Vergleich der Gradationen.

Aus den so erhaltenen Gradationen kann ersehen werden, dass ihre Neigungswinkel mit wachsender Wellenlänge, d. h. gegen rot hin, grösser werden. Zwischen 470 und 550 $\mu\mu$ durchläuft sie ein Maximum, dessen Lage jedoch von der Mutteremulsion und der Sensibilisierung abhängt.

Durch Farbstoff- und durch Ultrasensibilisation werden die Gradationen steiler.

8. Vergleich von Zeit- und Intensitäts-Gradation.

Dieser Vergleich ergibt, dass für alle Wellenlängen die Intensitätskurven steiler sind als die Zeitkurven.

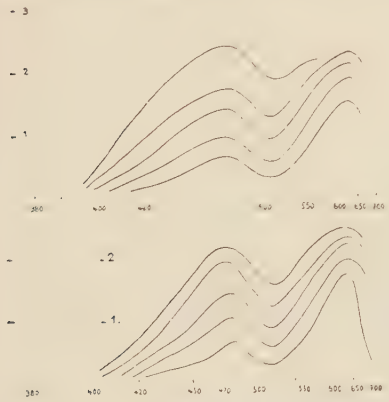

Fig. 18.

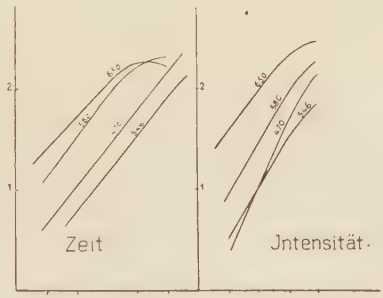

Fig. 18a.

9. Absorptionskurve des Chlorochroms.

Für unsere Versuche verwendeten wir einen neuen Farbstoff, der uns von der *Manufacture de produits chimiques purs*, Paris, zur Verfügung gestellt wurde, das Chlorochrom-Calzavara. Wir nahmen das Absorptionsspektrum dieses Körpers auf. Dies geschah mit einem *Baly*-Rohr von *Zeiss* (nach *Weigert*, Opt. Meth.), das in den Strahlengang unseres Spektrographen geschaltet wurde. Das weisse Licht lieferte die Wolfram-Punktlichtlampe. Dabei wurden Lösungen mit

0,001 g, 0,0001 g und 0,00001 g Farbstoff in 100 cm³ 96 proz. Alkohol untersucht. Die Belichtungszeit betrug 120″. Wir verwendeten zu den Aufnahmen den *Eastman* Pan-Planfilm. Fig. 19 zeigt das Resultat.

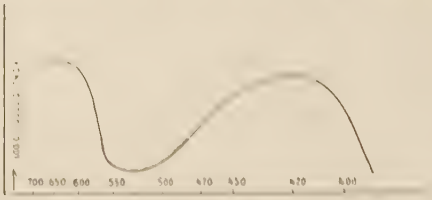

Fig. 19.

10. Vergleich der Absorptions- mit der Sensibilisierungskurve.

In Fig. 20 werden die Absorptions- und die Sensibilisierungskurve, d. h. die spektrale Empfindlichkeit einer mit Chlorochrom behandelten photographischen Platte (Lactate Diap.) miteinander verglichen.

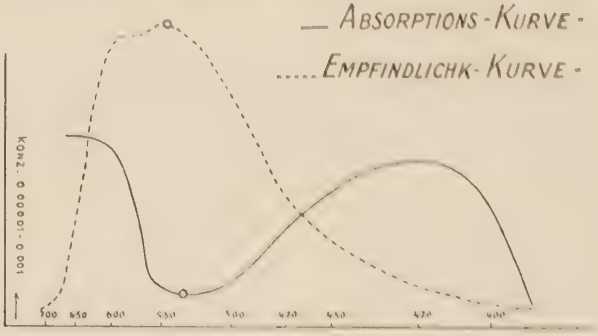

Fig. 20.

Es zeigt sich bei diesem Farbstoffe sehr deutlich, dass an jener Stelle ein Sensibilisierungs-Maximum [⊙] eintritt, an der seine Lösung das grösste Absorptionsvermögen besitzt. Beim Chlorochrom ist dies in der Zone 500—550 $\mu\mu$ der Fall, und entspricht einer maximalen Empfindlichkeitssteigerung im gleichen Bereiche.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die üblichen Methoden der Sensitometrie wurden miteinander verglichen und auf ihre Fehlerquellen hin untersucht.

2. Mit einer von uns eigens hergestellten, dem Tageslicht ähnlichen Lichtquelle, bestehend aus einer von uns geeichten 3,5 Volt-Glühlampe mit abgestimmtem Kupferammoniakfilter, massen wir die Empfindlichkeiten verschiedener photographischer Emulsionen. Dabei kam einerseits das *Scheiner*-Sensitometer und andererseits der *Eder-Hecht*-sche Graukeil zur Anwendung. Die Messungen wurden unter sich und mit den entsprechenden Fabrikangaben verglichen.

3. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, mit einer einzigen Aufnahme und ohne Verwendung von Lichtfiltern die Gradation für jede beliebige Wellenlänge zu ermitteln.

4. Verschiedene nichtsensibilisierte Plattensorten des Handels wurden mit geeigneten Farbstoffen sensibilisiert. Die dadurch hervorgerufene Änderung ihrer Gesamt- und Farbempfindlichkeit wurde messend verfolgt.

5. Das Verfahren der Hyper- und Ultrasensibilisierung wurde an verschiedenen Negativmaterialien ausprobiert und die dadurch erzeugten Empfindlichkeitssteigerungen gemessen.

6. Durch Vorbelichtung von ultrasensibilisiertem Material konnte dessen Schwellenwert stark erniedrigt werden, so dass Empfindlichkeiten bis zu 120° *EH* erzeugt werden konnten. Die dazu notwendige Vorbelichtungszeit wurde von uns für verschiedene Plattensorten ermittelt.

7. Es wurden anorganische Verbindungen auf ihr Sensibilisierungs-Vermögen hin geprüft. Durch Baden von Platten in sehr verdünnten Hydrosulfit-Lösungen wurde eine kleine Empfindlichkeitssteigerung erhalten. Diese führte auch ein Steilerwerden der Gradation herbei.

8. Die Steigerung der Empfindlichkeit durch die verschiedenen Sensibilisierungs-Methoden zeigte durchweg für gelbes Licht die höchsten Resultate.

9. Es wurde eine grössere Anzahl Gradationskurven aufgenommen, und zwar mit Negativmaterial verschiedener Herkunft, das von uns nach mehreren Verfahren sensibilisiert worden war.

10. Der Einfluss der verschiedenen Sensibilisierungsarten (Farbstoff- und Ultrasensibilisierung, Vorbelichtung) auf die spektralen Schwärzungskurven wurde untersucht.

11. Es wurden Zeit- und Intensitäts-Gradationskurven für verschiedenfarbiges Licht aufgenommen. Es zeigte sich, dass für alle untersuchten Spektralbereiche die Intensitätskurven steiler sind als die Zeitkurven.

12. Das Absorptionsspektrum des neuen Sensibilisators Chlorochrom, den wir zu mehreren Aufnahmen verwendeten, wurde aufgenommen.

13. Der Vergleich der spektralen Empfindlichkeitskurve und der Absorptionskurve des Chlorochroms ergeben, dass an jener Stelle ein Sensibilisierungs-Maximum eintritt, an der seine Lösung das grösste Absorptionsvermögen besitzt.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* und Herrn Dr. *Fr. Bürki* für viele wertvolle Ratschläge und ihr stets förderndes Interesse an meiner Arbeit herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Viktor Rudolf Pfrunder, bin geboren am 17. Mai 1904 in Basel als Sohn des Architekten Rudolf Pfrunder und dessen Gattin Elizabeth geb. Diebold.

Primar- und Mittelschulen besuchte ich in Basel, woselbst ich im Herbst 1923 an der Obern Realschule die Maturitätsprüfung bestand.

Noch im selben Jahre bezog ich die Universität in Neuchâtel, hauptsächlich um mich in der französischen Sprache zu vervollkommnen. Im Frühjahr 1924 kam ich wieder nach Basel. Hier arbeitete ich in der anorg. chem. Abteilung unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, wo ich im Juni 1926 das erste Vorexamen bestand. Hierauf bezog ich die Universität München und studierte dort in der org. chem. Anstalt. Im Herbst 1927 trat ich wieder in die chem. Anstalt der Universität Basel ein und arbeitete in der org. Abteilung unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe, bis ich im Februar 1928 das zweite Vorexamen bestand.

Im Sommersemester des gleichen Jahres begann ich dann, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli und Herrn Dr. Bürki, den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit, die ich im Dezember 1929 abschloss.

Während meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten: Bauer, Bernoulli, Billetter, Bürki, Buchner, Erlenmeyer, Fajans, Fichter, Hagenbach, Landmann, Michels, Ruggli, Rupe, Schmid.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinen hochverehrten Lehrern zu danken, besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli und Herrn Privatdozent Dr. Fr. Bürki für ihre vielfachen Belehrungen und Ratschläge herzlich danken.